

## PRODUCTION OF PURIFIED HYDROGEN PEROXIDE AQUEOUS SOLUTION

Publication number: JP11292521 (A)

Publication date: 1999-10-26

Inventor(s): OKABE SATORU; NISHIMURA YOSHIO; NAMIKAWA YOSHIJI; NISHIZAWA CHIHARU; MATSUKA NAOKO

Applicant(s): MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO

Classification:

- international: C01B15/013; C01B15/023; C01B15/00; (IPC1-7): C01B15/023; C01B15/013

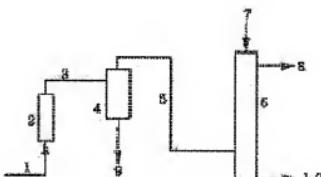
- European:

Application number: JP19980096033 19980408

Priority number(s): JP19980096033 19980408

### Abstract of JP 11292521 (A)

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing the hydrogen peroxide low in metallic impurities and high in stability. SOLUTION: In a method in which a crude hydrogen peroxide aq. soln. obtained by a anthraquinone process is evaporated at an evaporator 2 and vapor separated with a gas-liq. separator 4 is concentrated with a fractionating column 6 to obtain the purified hydrogen peroxide aq. soln., phosphoric acid is incorporated in the crude hydrogen peroxide aq. soln. and the material of the evaporator in contact with the crude hydrogen peroxide aq. soln. is zirconium.



Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>  
C 0 1 B 15/023  
15/013

識別記号

F I  
C 0 1 B 15/023  
15/013

Z

審査請求 未請求 請求項の数3 O.L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平10-96033

(22)出願日 平成10年(1998)4月8日

(71)出願人 000004466  
三菱瓦斯化学株式会社  
東京都千代田区丸の内2丁目6番2号  
(72)発明者 岡部 博  
三重県四日市市日永東2丁目4番16号 三  
三菱瓦斯化学株式会社四日市工場内  
(72)発明者 西村 寿男  
三重県四日市市日永東2丁目4番16号 三  
三菱瓦斯化学株式会社四日市工場内  
(72)発明者 南川 好次  
三重県四日市市日永東2丁目4番16号 三  
三菱瓦斯化学株式会社四日市工場内

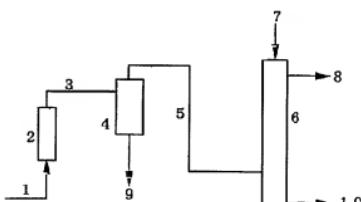
最終頁に続く

## (54)【発明の名称】 精製過酸化水素水溶液の製造方法

## (57)【要約】

【課題】 金属不純物の少ない高安定度な過酸化水素を  
製造する方法を提供する。

【解決手段】 アントラキノン法によって得られた粗過  
酸化水素水溶液を蒸発器で蒸発させ、気液分離器で分離  
した蒸気を精留塔で濃縮して精製過酸化水素水溶液を得  
る方法において、粗過酸化水素水溶液にリン酸を含有させ、  
且つ粗過酸化水素水溶液と接触する蒸発器の材質が  
ジルコニウムであることを特徴とする精製過酸化水素水  
溶液の製造方法。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 アントラキノン法によって得られた粗過酸化水素水溶液を蒸発器で蒸発させ、気液分離器で分離した蒸気を精留塔で濃縮して精製過酸化水素水溶液を得る方法において、粗過酸化水素水溶液にリン酸を含有させ、且つ粗過酸化水素水溶液と接触する蒸発器の材質がジルコニウムであることを特徴とする精製過酸化水素水溶液の製造方法。

【請求項2】 蒸発器の材質が、過酸化水素に対し分解活性を持つ金属の含有量が0.4重量%以下である請求項1記載の精製過酸化水素水溶液の製造方法。

【請求項3】 リン酸をリン酸イオンとして0.1~1.000重量ppm含有させる請求項1記載の精製過酸化水素水溶液の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、過酸化水素の製造方法に関する。本発明は、高純度が要求される電子工業用過酸化水素、あるいは広範な反応試剤として利用される。

## 【0002】

【従来の技術】 過酸化水素水溶液は從来から反応試薬、漂白、化学研磨などの分野で広く利用され、更に電子工業用のウェハー洗浄にも多量に用いられている。また、近年に開発された用途として、食品容器包装の洗浄や医療器具の滅菌、殺菌用途が挙げられる。これらの過酸化水素は、工業的にはアントラキノン法で製造されている。これは、一般に、2-アルキルアントラキノンを有機溶媒中で水素化触媒の存在下で水素化して対応するアントラヒドリコキノンとし、触媒を脱した後、酸素又は空気により自動酸化することによって元のアントラキノンを再生とともに、過酸化水素を得。これを水で抽出することによって過酸化水素水溶液を得る方法である。この過酸化水素には、アントラキノン類や溶媒及びそれらの劣化物からなる有機不純物が相当量含まれているので、水不溶性の溶媒で有機不純物を抽出し精製することが普通である。かくして得られた過酸化水素を以下「粗過酸化水素」という。

【0003】 粗過酸化水素水溶液は、過酸化水素を1.5~4.0重量%含有しているが、抽出精製で除去できなかった有機不純物が含まれていることや、通常工業的に使用される過酸化水素が多種多様の用途に分かれているため濃度が3.0~7.0重量%であることから、更に濃縮精製される。この濃縮精製法は米国特許3,073,755、英国特許1,326,282、特開昭37-8256号公報、特開昭45-3,492,62号公報など種々提案されているが、原理的には蒸発、気液分離、及び精留の組合せが一般的である。例えば、特開平7-80227号公報では粗過酸化水素水溶液を蒸発器にて蒸発後、気液分離器で、揮発性不純物、過酸化水素、水からなる気相と不

揮発性不純物を含み蒸気側組成と平衡にある高濃度の過酸化水素を有する水相に分離し、その気相を精留濃縮し高濃度の高純度過酸化水素水溶液を得ている。又、水相である高濃度の過酸化水素水溶液を蒸発器に循環することなく抜き出し、用途に合った品質グレードとして生産されることも行われている。

【0004】 このような濃縮精製方法が用いられた場合、その装置のなかで過酸化水素水溶液の蒸発器に最も熱的負荷がかかるため、過酸化水素が酸化剤として機能し容器表面を腐食させやすい。そのため装置は硝酸等により、酸化皮膜を形成させる不動態化処理が施され、耐食性が向上した状態で使用されている。一般的に用いられる材質としてアルミニウム合金もしくはオーステナイト系ステンレス鋼が挙げられる。アルミニウム及びアルミニウム合金は高濃度の過酸化水素に対して高温において耐食性が劣るため、その耐久性に問題があり、工業的に長期間使用する材質として好ましくない。また、ステンレス鋼は、前者に較べ耐食性に優れているが、表面から材質構成成分である鉄、クロムが微量溶出する。これらは濃縮精製工程において不揮発性不純物として過酸化水素中に濃縮され、また過酸化水素に対して分解活性を示すため、濃縮された過酸化水素の安定性を著しく低下させ、使用までの輸送や保存期間において、過酸化水素の分解による濃度低下の問題を発生させる。

【0005】 この問題の解決方法の一つとして、過酸化水素の安定性を向上させるため、今までに用途に応じて様々な安定剤を添加して濃度低下を防いでいる。一般に広く使用されている安定剤は、無機系安定剤のリン酸、リン酸塩、ビロリン酸塩、錫酸塩や各種キレート剤等に代表される。しかし、その中でビロリン酸塩、キレート剤は過酸化水素中で徐々に分解劣化を起こし、安定化効果が低下することがある。又、キレート剤に関しては高価である為、その添加量によっては経済的な面で問題が発生する。また、全ての安定剤は、金属封鎖効果に限界があり、不純物量に比例してその過酸化水素の安定度が低下するため、重金属類を封鎖し安定性を維持するためには、系内に多量に添加される必要があり、容器殺菌などを目的とした低蒸発残分グレードの要求とは、逆行する結果となる。そのため、過酸化水素が高安定性を維持するためには、過酸化水素中の不純物の低減化、すなわち過酸化水素製造時において分解活性を示す金属類溶出の抑制が必要である。

【0006】 装置からの金属類溶出を抑制する方法の一つとして、反応系内に腐食防止剤として無機酸又はその塩を添加することが挙げられる。特開平5-20170号公報では、硫酸、硝酸及びリン酸等の酸、又はズズ酸及びリンを含む酸の無機塩等を添加し、腐食防止及びpH制御による過酸化水素の安定化を図っている。また、米国特許2,782,100では、金属10ppm以上の中のオルトリニン酸を含む過酸化水素水溶液と1時間以上接

触させた後、濃度70%以上の過酸化水素の貯蔵法を提案しているが、70%以下の低濃度では効果が低いと述べている。なお、過酸化水素の分解と安定化方法やその分解触媒活性を持つ元素、化合物についての初步的所見は、Shumbらの「Hydrogen Peroxide」、レインホールド出版社、ニューヨーク(1995)、P.447-546やKirchhoffの「Encyclopedia of Chemical Technology」、13巻3版、ジョン・ウィリー・アンド・サンズ、ニューヨーク(1981)、P.14-15など多くの著書に記載されている。

【0007】しかし、ステンレス、エルジロイ、ハステロイ等の耐食性を示す材質にも、リン酸添加による金属溶出の抑制も期待できるが、これら材質には、過酸化水素に対して分解活性を有する鉄、クロム、ニッケル等の金属が10数~数10%含まれており、微量の溶出が過酸化水素の分解に大きく影響を及ぼすために、これらの金属を極力含有しない材質が好ましい。

【0008】過酸化水素に対して不活性な金属にアルミ、ジルコニウムがある。特開平9-143752号公報では、リン酸、縮合リン酸を含有するアルミニウム系金属処理用組成物、処理浴及び処理方法が提案されているが、元来アルミ及びアルミ合金は前述の通り過酸化水素への耐食性が低いため、高溫下の使用においては適当でない。一方、ジルコニウムは、上記のステンレス鋼等の耐食性金属材料に比べ、過酸化水素に対して分解活性を示す金属含有量が少なく、更に、70重量%の硫酸に室温で腐食する以外は、全ての酸に対して耐食性を備えている。このことからジルコニウムが過酸化水素製造の熱交換器に利用されている例がある。しかし、この様な耐食性に優れているジルコニウムにおいても、過酸化水素分解を及ぼす鉄、クロムを微量ながら含有しており、腐食防止策を講じないで使用した場合、これらが主成分であるジルコニウムと共に過酸化水素中に溶出し、安定性の低下を招く可能性がある。なお、ジルコニウムの酸に対する耐食性及びそれに関連する初步的所見はH.H.ユーリック著、松田・松島共訳、「腐食反応とその制御」、産業図書出版(1968)、P.308-311や、日本機械学会編、「ジルコニウム合金ハンドブック」、日刊工業新聞社(1997)など多くの著書に記載されている。

#### 【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、粗過酸化水素を濃縮精製させ、精製過酸化水素を製造する際に、上記の様々な問題点から、その蒸発濃縮工程内における装置からの金属の溶出を抑制することを目的としてなされており、従来よりも金属不純物の少ない高安定度な過酸化水素を製造する方法を提供することにある。

#### 【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記の諸問題を解決すべく鋭意検討を行った結果、蒸発器の過酸化水素と接触する部分にジルコニウムを用い、且つ、過

酸化水素中にリン酸を含有させることによって、系内の装置から由来する金属不純物の溶出が抑制されることを見出した。更に、それを利用することによって、金属不純物の少ない過酸化水素が製造され、従来と同安定度で、より安定剤量を削減し、蒸発残分量を低減化できることを見出した。

【0011】すなわち、本発明は、アントラキノン法によって得られた粗過酸化水素水溶液を蒸発器で蒸発させ、気液分離器で分離した蒸気を精留塔で濃縮して精製過酸化水素水溶液を得る方法において、粗過酸化水素水溶液にリン酸を含有させ、且つ粗過酸化水素水溶液と接触する蒸発器の材質がジルコニウムであることを特徴とする精製過酸化水素水溶液の製造方法に関する。

#### 【0012】

【発明の実施の形態】本発明において、その濃縮精製方法は過酸化水素を蒸発せしめることや、原料である過酸化水素にリン酸が含有され、且つ、蒸発器にジルコニウム製を用いること以外では特に制限されず、蒸発後気液分離して製造される過酸化水素は、そのまま蒸発器に循環又は抜き出してもかまわない。また、粗過酸化水素を蒸発させた後、精留または濃縮装置等で水分及び揮発性不純物を蒸発させ、高濃度の過酸化水素を精製する、いわゆるストリッピング方式の濃縮精製方法に用いてもかまわない。

【0013】粗過酸化水素水溶液の過酸化水素濃度は、その濃度範囲に特に制限はないが、その蒸発濃縮が通常工業的に使用される過酸化水素濃度である30~70重量%に濃縮することを目的とするため、好ましくは10~50重量%がよい。粗過酸化水素水溶液の不純物レベルは、その濃度範囲に特に制限は受けないが、過酸化水素を濃縮する際、重金属類が濃縮し安定度を低下させ、本発明の効果を失わせる可能性があるため、好ましくは、鉄及びクロム濃度がそれぞれ0~10ppb程度のレベルがよい。

【0014】また、本発明で使用される蒸発器は過酸化水素水溶液を蒸発せしめる装置であれば、その種類に制限はなく、水平管式では、Rillieux型、Wellner-Jeliek型、Buffalo型、Zerene型、垂直短管式Robert型、標準型、Scott型、ダウンケーリング型、傾斜チューブアーレート、強制循環型(上昇型)、強制循環型(下降流)、バケット型、傾斜管型、垂直管式では、Kestner型、蒸発室分離型、自然循環型、自立型、蒸発室変形型、強制循環型、スチームベルト型などが例示される。

【0015】本発明で使用される蒸発器の材質は、その過酸化水素が接触する箇所の主成分がジルコニウムであれば、その材質の種類に制限がないが、好ましくは、ジルコニウム含有量が90重量%以上であればよい。また、鉄、クロム、ニッケルなどをごく少量を含有されたジルコニウム合金を使用する場合、耐食性や材料強度が

純ジルコニウムに較べ大幅に改善されるが、その反面、これらがごく少量溶出して過酸化水素の安定性を低下させる要因になるため、好ましくは鉄とクロムが0.4重量%以下の材質がよい。なお、これら材質は日本工業規格のグレードとして、Zr-TN802D、Zr-TN804D (JIS H4751-90)、米国工業規格のグレードとしてR60802、R60804 (ASTM B 811-90)、R60702、R60704、R60705、R60706 (ASTM B551-92) が例示される。

【0016】更に、蒸発器材質としてその表面から過酸化水素の分解活性重金属が溶出する可能性がきわめて低ければ、これらのジルコニウム及びジルコニウム合金を主成分とするクラッド材でも差し支えない。また、この蒸発器の表面処理は、その表面を不動態化することが目的であればその方法に制限はなく、その不動態化剤として、クロム酸塩、亜硝酸塩、モリブデン酸塩、タンゲスタン酸塩、鉄酸塩、過チオチウム酸塩、硝酸、硫酸等が例示されるが、コストや取り扱いの容易性から、硝酸による表面処理が好ましい。

【0017】また、蒸発器以外の濃縮精製装置は、蒸発器のような高熱負荷で運転しないため金属の溶出は比較的起きないためその材質に制限はないが、表面部から過酸化水素の分解活性重金属が溶出する可能性がきわめて低い材質が好ましい。例えば、アルミニウムである。

【0018】本発明による粗過酸化水素に含有させるリン酸は、その種類に制限はなく、過酸化水素に添加したときにリン酸を生成するリン酸塩でもその効果が期待され、オルトリリン酸、無水リン酸、リン酸アンモニウム、リン酸水素アンモニウム、リン酸カリウム、リン酸水素カリウム、リン酸カルシウム、リン酸水素カルシウム、リン酸二水素ナトリウム、リン酸水素ナトリウム、リン酸ジルコニウム、リン酸水素アンモニウムナトリウム、リン酸スズ、リン酸水素マグネシウム、リン酸マグネシウム、リン酸ホウ素等が例示される。ここで、リン酸以外の構成物が不揮発成分で過酸化水素に対し分解活性を有する場合、濃縮精製されると過酸化水素の安定性を低下させたり、蒸発残分を増大させるため、好ましくはオルトリリン酸がよい。含有させるリン酸は、リン酸イオンとして0.1~1000重量ppmであるが、先の蒸発残分の低減化を勘案して好ましくは0.1~20重量ppmである。

【0019】本発明による粗過酸化水素中のリン酸塩は、濃縮精製する前に含有していればその含有方法に特に制限されず、前述の粗過酸化水素を製造する際にその反応工程中で添加、または濃縮精製前に添加もしくはその複合でもかまわない。また、その添加方法は、水溶性のものであれば液体、固体を直接添加しても良く、また、予め、水または過酸化水素、過酸化水素を分解しない硝酸、硫酸等の無機酸や有機酸等に溶解したマスター・バッチャを調製し添加する方法でも良い。また、他の安定剤や安定化助剤などと添加する方法も差し支えないが、

錯合リン酸塩、有機ホスホン酸系キレート剤などの各種キレート剤は容器からの金属成分の溶出を促進するため好ましくない。また、リン酸塩添加量についても、粗過酸化水素中に含有している量が、前述の範囲の濃度であること以外に特に制限はない。

【0020】更に、過酸化水素を分解しない硝酸、硫酸、塩酸の無機酸を金属表面処理などの使用用途に応じて、任意量を添加することも差し支えない。また、必要に応じて硝酸塩等のpH調製剤、塩化ナトリウムなどの等張化剤並びに珪酸ナトリウム、珪酸マグネシウムなどの安定化助剤を単独または組み合わせて添加しても差し支えない。

#### 【0021】

【実施例】以下に、本発明の効果を実施例及び比較例により具体的に説明するが、本発明は、これら実施例に限定されるものではない。なお、濃度はすべて重量%である。

#### 実施例1

実施例に使用した濃縮精製装置を図1に示す。粗過酸化水素をライン1よりジルコニウム製蒸発器2へ供給し、気液をアルミニウム製気液分離器4に導く。4で揮発性不純物、過酸化水素、水からなる蒸気と非揮発性不純物を含み蒸気側組成と平衡にある高濃度の過酸化水素水溶液を分離する。4で分離した水相にあたる高濃度の過酸化水素水溶液Aはライン9より抜き出し、気液分離器4で分離した蒸気はアルミニウム製精留塔6に導かれた後、6の塔底より濃縮された精製過酸化水素水溶液Bとしてライン10より抜き出す。

【0022】図1に示した蒸気装置を用い、アントラキノン法で得られた過酸化水素濃度が3.2重量%の粗過酸化水素を6, 600 kg/hの流量で蒸発器に供給し、ライン9より過酸化水素濃度が6.3, 5%の過酸化水素水溶液A 9.98 kg/hと精留塔底部のライン10より過酸化水素濃度が6.1, 1%の精製過酸化水素水溶液B1, 000 kg/hを得た。この得られた過酸化水素のうち過酸化水素水溶液Aの金属濃度、安定度を次に記す方法で測定した。金属濃度は島津原子吸光分析装置AA-6400を用いて、関東化学(株)社製原子吸光分析用1, 000 ppb標準原液を濃度基準液として標準添加法により測定した。安定度はJISK-1463 (1971), 5.5章に定める工業用過酸化水素の安定度測定法に基づいて求めた。本方法は、所定の試料を硬質メスフラスコ中に入れ、沸騰水浴中で標線が水浴の水面下に没するように保ちながら5時間加熱し、試験前後の過酸化水素濃度を1/10N過マンガン酸カリウム溶液を用いた滴定 (JIS K-1463, 6.2.4章) により求め、以下に示した式により5時間後の過酸化水素残存率を過酸化水素水溶液の安定度とするものである。かくして求めた過酸化水素の金属濃度及び安定度試験結果を表1に示した。また、本実施例の主な運転条件を下記に示す。

粗過酸化水素の金属濃度：鉄は約2.0 ppb、クロムは約1.0 ppb  
 粗過酸化水素のリン酸濃度：8.5%オルトリン酸として7~10 ppm  
 蒸発器出口：68~70°C、圧力は90~110 Torr

還流水：約1,800 l/hr  
 【0023】安定度  $H = J' / J \times 100$   
 H : 安定度 (%)  
 J' : 5時間加熱後の過酸化水素濃度 (%)  
 J : 試験前の過酸化水素濃度 (%)

【0024】比較例1

SUS304L製の蒸発器を使用したこと以外は実施例1と同様に過酸化水素濃度が3.2.4%粗過酸化水素を6,100 kg/hrの流量で蒸発器に供給して濃縮精製することにより、過酸化水素濃度が64.0%の過酸化水素水溶液A1,270 kg/hrと精留塔塔底部のライン1より過酸化水素濃度が61.7%の精製過酸化水素水溶液B1,000 kg/hrを得た。得られた過酸化水素水溶液Aの金属濃度及び安定度を表1に示す。また、本比較例の主な運転条件を下記に示す。

粗過酸化水素の金属濃度：鉄は約2.0 ppb、クロムは約1.0 ppb  
 粗過酸化水素のリン酸濃度：8.5%オルトリン酸として7~10 ppm  
 蒸発器出口：68~70°C、圧力は90~110 Torr

還流水：約1,800 l hr

【0025】実施例2

表1

得られた過酸化水素水溶液Aの物性				
	鉄濃度(ppb)	クロム濃度(ppb)	濃度(ppb)	安定度(%)
実施例1	8	3	1.0	99.0
比較例1	1.2	1.0	—	98.9

【0030】

表2

保存された過酸化水素水溶液の物性

	鉄溶出量 (mg/m <sup>2</sup> )	クロム溶出量 (mg/m <sup>2</sup> )	溶出量 (mg/m <sup>2</sup> )	安定度 (%)
実施例2	0.09	0.14	0.04	99.33
比較例2	0.19	0.15	0.21	89.95
比較例3	0.34	0.38	—	98.77
比較例4	1.00	4.24	—	81.90

【0031】

【発明の効果】本発明によれば、高純度、高安定性の高

過酸化水素による腐食性をみるために金属の試験片を過水に浸漬する保存試験を実施した。本方法は、300 m<sup>3</sup>ポリエチレン製容器にリン酸として7 ppmになるようにオルトリン酸が添加されている濃度60%の過酸化水素水溶液とジルコニウム製試験片(R70602)が接液比として0.11 cm<sup>2</sup>/gとなるように投入し、循環式乾燥機中で40°C下、15日間保存して、その過酸化水素水溶液の金属濃度と安定度を実施例1に準じて測定し、保存された過酸化水素水溶液の安定度と、試験片からの金属の溶出量を算出した。得られた結果を表2に示す。

【0026】比較例2

投入する過酸化水素水溶液にリン酸を含まないこと以外は実施例2と同様の方法で、保存された過酸化水素水溶液の安定度と、試験片からの金属の溶出量を算出した。得られた結果を表2に示す。

【0027】比較例3

投入する試験片がSUS304L製であること以外は実施例2と同様の方法で、保存された過酸化水素水溶液の安定度と、試験片からの金属の溶出量を算出した。得られた結果を表2に示す。

【0028】比較例4

投入する試験片がSUS304L製であり、過酸化水素にリン酸を含まないこと以外は実施例2と同様の方法で、保存された過酸化水素水溶液の安定度と、試験片からの金属の溶出量を算出した。得られた結果を表2に示す。

【0029】

濃度過酸化水素水溶液が提供される。

【図面の簡単な説明】

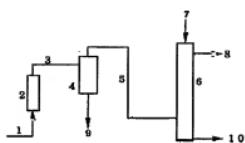
## 【図1】本発明を利用した濃縮精製装置

## 【符号の説明】

1 : 粗過酸化水素供給ライン  
 2 : 蒸発器  
 3 : 気液供給ライン  
 4 : 気液分離器

5 : 蒸気供給ライン  
 6 : 精留塔  
 7 : 還流水  
 8 : 凝縮水  
 9 : 過酸化水素水溶液A  
 10 : 精製過酸化水素水溶液B

【図1】



## フロントページの続き

(72)発明者 西沢 千春

三重県四日市市日永東2丁目4番16号 三  
菱瓦斯化学株式会社四日市工場内

(72)発明者 松家 直子

三重県四日市市日永東2丁目4番16号 三  
菱瓦斯化学株式会社四日市工場内